Beitrag zur Kenntnis der Diäthylindandione und über eine Synthese des Pyrens

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Martha Cohn

aus Frankfurt am Main

ACAD. HEIDELBERG

Heidelberg
Universitäts-Buchdruckerei J. Hörning
1913

Dekan: Professor Dr. Gattermann.
Referent: Professor Dr. Gattermann.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0113

Theoretischer Teil.

Freund und Fleischer[1]) haben vor einiger Zeit in ihrer Abhandlung über die Synthese höherer Indandione eine allgemeine Methode angegeben, um mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Aluminiumchloridsynthese aus Benzol, seinen Derivaten, sowie aus mehrkernigen Kohlenwasserstoffen und Diäthylmalonylchlorid ringförmige Diketone aufzubauen, die in naher Beziehung zu dem vom Hydrinden sich ableitenden Diketohydrinden (Indandion) stehen und als höhere Indandione bezeichnet worden sind. Von dieser Körperklasse ist eine ganze Reihe von Vertretern in der oben genannten Arbeit beschrieben worden, die zum Teil in einem interessanten Isomerieverhältnis zu einander stehen. In anschliessenden Arbeiten wurde dann auch das Verhalten anderer Malonsäurechloride mehrkernigen Kohlenwasserstoffen gegenüber untersucht, und so hat Rothschild[2]) das Dipropylmalonylchlorid und Deckert[3]) das Dimethylmalonylchlorid in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Insbesondere die zuletzt genannte Arbeit hat eine Reihe neuer Gesichtspunkte und Resultate ergeben,

1) M. Freund und K. Fleischer, Ann. d. Chem. 373, 291—336. 1910.

2) M. Rothschild, Über Synthesen ringförmiger Verbindungen mittelst Dipropylmalonylchlorid und Succinylchlorid. Dissertation, München 1909.

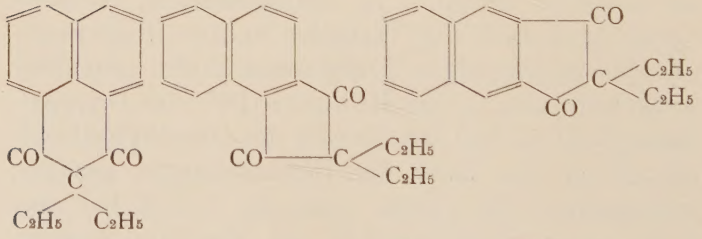
3) M. Deckert, Synthese und Abbau höherer Indandione. Dissertation, Göttingen 1912.

die es wünschenswert erscheinen liessen, die früher in der Diäthylreihe gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe der neuen Methoden nachzuprüfen und zu ergänzen. In erster Linie handelte es sich darum, neue Beweise für die Konstitution der Diäthylindandione und deren Derivate zu finden.

In der vorliegenden Untersuchung ist es zunächst gelungen, durch direkten Abbau der von Freund und Fleischer erhaltenen drei isomeren Naphtdiäthylindandione zu Naphtalinorthodicarbonsäuren die Konstitution dieser Verbindungen sicher zu stellen.

Bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Naphtalin waren drei isomere Körper der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ erhalten worden. Zwei davon waren kristallisiert und schmolzen bei 79—81° resp. 120,5—122°, der dritte war ein Öl vom Siedepunkt 210—212° (6 mm). Für diese drei Substanzen sind drei Formeln ins Auge gefasst worden, die auf Grund einer indirekten Beweisführung in folgender Weise auf die drei Isomeren verteilt wurden:

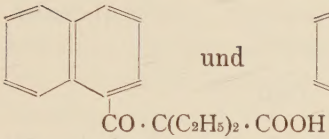
I. II. III.



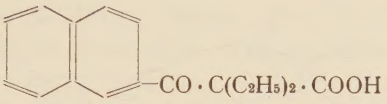
Öl. Fp. 79—81°. Fp. 120,5—122°.

In der schon mehrfach erwähnten Arbeit war bereits gezeigt worden, dass man das 1, 2-Naphtdiäthylindandion und das 2, 3-Naphtdiäthylindandion mit Alkali hydrolytisch zu Säuren aufspalten kann. Diese

Säuren wurden als α- bezw. β-Naphtoyldiäthylessigsäuren

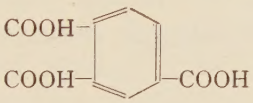


und



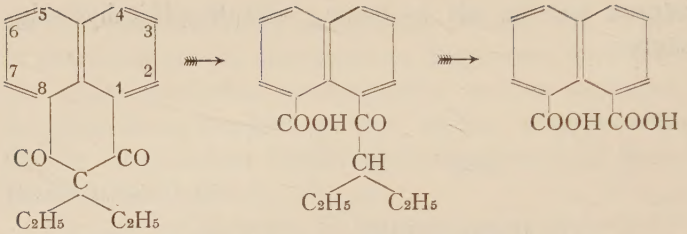
Fp. 165 – 166°. Fp. 128—130°.

aufgefasst, und zwar wurden diese Formeln den Körpern deshalb zuerteilt, weil durch Oxydation der Säure vom Fp. 128—130° die 1, 2, 4-Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure) isoliert worden war.



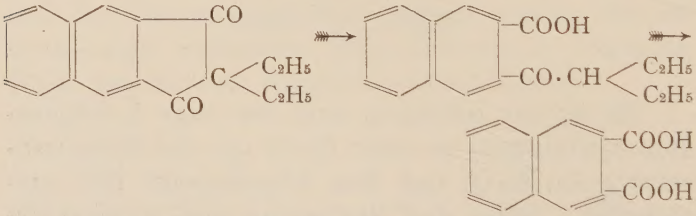
Es ist nun gelungen, auch das ölige 1, 8-Indandion hydrolytisch zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_3$ und dem Schmelzpunkt 150° aufzuspalten. Diese drei Spaltsäuren sind durch Oxydation zu bekannten Naphtalinorthodicarbonsäuren abgebaut worden, so dass durch diesen Abbau nicht allein die Konstitution der Spaltsäuren selbst, sondern auch die der zugehörigen Indandione bewiesen werden konnte.

Die aus dem öligen Indandion gewonnene Spaltsäure liefert bei der Oxydation Naphtalsäure. Daraus geht hervor, dass sowohl die Säure wie auch das Indandion 1, 8-Substitutionsprodukte des Naphtalinkerns sind, und es wären demnach Aufspaltung und Oxydation in folgender Weise zu formulieren:



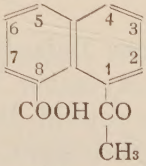
Die Spaltsäure vom Schmelzpunkt 150° ist als Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure[1]) zu bezeichnen, das zu Grunde liegende Indandion als 1, 8-Naphtdiäthylindandion.[2])

Aus der bei 128—130° schmelzenden Spaltsäure, die aus dem bei 120,5—122° schmelzenden Indandion erhalten worden war, konnte bei einem analogen Abbau die von Deckert[3]) dargestellte 2, 3-Naphtalindicarbonsäure isoliert werden. Diese Reaktionsfolge ist deshalb durch folgende Formeln wiederzugeben:



Dieser Abbau ist deshalb besonders bemerkenswert, weil dadurch gezeigt wurde, dass die Spalt-

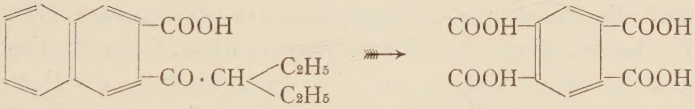
1) Die Benennung dieser und analoger Verbindungen lässt sich zweckmässig durchführen, wenn man sie als Derivate der Naphtalin-1-acetyl-8-carbonsäure betrachtet.



2) Obzwar kein echtes Indandion, weil die Substanz keinen Fünfring enthält, ist sie dennoch in Analogie zu den in gleicher Weise entstehenden Isomeren als 1, 8-Naphtdiäthylindandion bezeichnet worden.

3) l. c. S. 45—47.

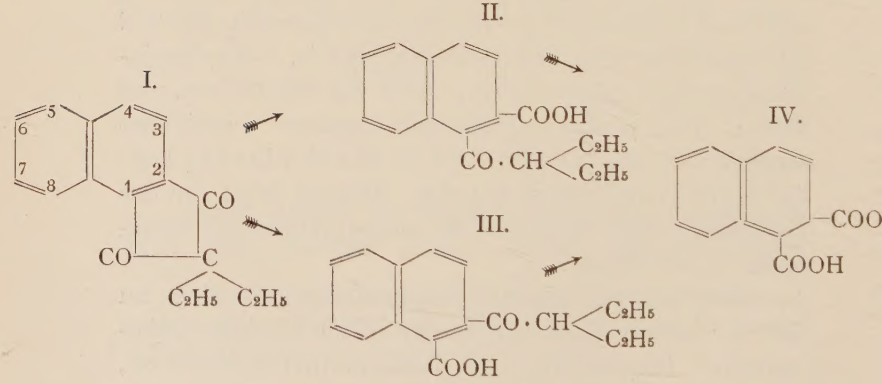
säure vom Schmelzpunkt 128—130° nicht, wie bisher angenommen wurde, ein Mono-, sondern ein Disubstitutionsprodukt des Naphtalins ist. Wenn früher bei der Oxydation dieser Säure, wie oben erwähnt, die Trimellithsäure entstanden war, so muss das jedenfalls dadurch erklärt werden, dass bei der damals angewandten heftigeren Oxydationsmethode mit Salpetersäure im Rohr aus der primär entstandenen 1, 2, 4, 5-Benzoltetracarbonsäure, die durch Aboxydation der Seitenketten wie des zweiten Benzolkerns entstanden ist,



ein Molekül Kohlensäure abgespalten wurde. Bei gelinder Einwirkung gelingt es aber ohne Zerstörung des Naphtalinkomplexes nur die Seitenkette in Stelle 2 zu oxydieren. Aus der Isolierung der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure geht hervor, dass die Spaltsäure, die bisher als β-Naphtoyldiäthylessigsäure bezeichnet worden ist, als Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure aufzufassen ist. Daraus folgt für das Indandion ohne weiteres die schon früher angenommene 2, 3-Stellung.

Beim Abbau des 2, 3-Naphtdiäthylindandions zu der vor kurzer Zeit von Deckert im hiesigen Laboratorium hergestellten 2, 3-Naphtalindicarbonsäure, wurde diese interessante Verbindung in etwas reichlicherer Menge erhalten, so dass sie durch einige neue Derivate charakterisiert werden konnte. Es ist das Anhydrid, Imid und das Phenylimid der Säure dargestellt worden. Hervorzuheben ist, dass die Darstellung des Chlorides dieser Säure trotz ihres der Phtalsäure analogen Baues nicht gelungen ist.

Beim Abbau der aus dem dritten Indandion (Fp. 79 bis 81°) entstehenden Spaltsäure vom Schmelzpunkt 166° wurde die von Cleve[1]) beschriebene 1,2-Naphtalindicarbonsäure (IV) erhalten; daraus geht hervor, dass auch diese Spaltsäure als Disubstitutionsprodukt und zwar in der 1, 2-Stellung des Naphtalins anzusehen ist, und dass die bisherige Auffassung der Säure als α-Naphtoylessigsäure verlassen werden muss. Das zu Grunde liegende Indandion, dem die unsymmetrische Formel des 1,2-Naphtdiäthylindandions (I) zuzuerteilen ist, kann bei der Aufspaltung zwei Säuren geben: die Naphtalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure (II) und die Naphtalin-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure (III). Da beide Säuren bei der Oxydation die 1, 2-Naphtalindicarbonsäure liefern, ist eine Entscheidung darüber, welcher Formel den Vorzug zu geben ist, auf diesem Wege nicht möglich.

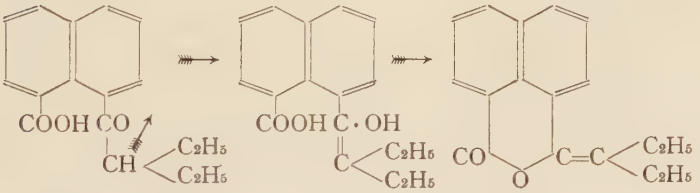


Zusammenfassend lässt sich über den Abbau sagen, dass er die frühere Auffassung von der Konstitution der Naphtdiäthylindandione bestätigt hat. Hingegen lässt er den Vorgang der Aufspaltung und

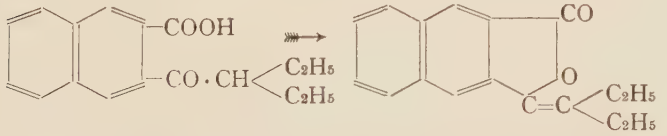
1) Ber. 25, 2476.

die Konstitution der entstehenden Spaltsäuren in einem neuen Lichte erscheinen.

Eine weitere Stütze für die Konstitution der drei Spaltsäuren ergibt sich aus ihrem Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Die Säuren gehen dabei unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser in Laktone über, die den Indandionen isomer sind. So liefert die Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure einen um ein Molekül Wasser ärmeren Körper der Formel $C_{17}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 84°. Die Entstehung dieser Substanz kann man sich so vorstellen, dass sich die Ketonsäure im Schmelzfluss in die Enolform umlagert, die dann Wasser abspaltet unter Bildung eines Laktons.

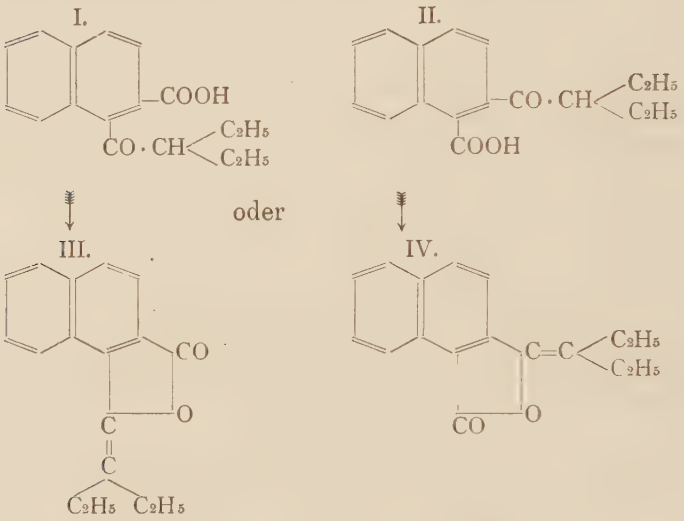


Man könnte diese Verbindung, um die genetischen Beziehungen anzudeuten, als Lakton der Naphtalin-1-diäthylacetyl(enol)-8-carbonsäure bezeichnen. Ebenso wurde aus der Naphtalin-1-diäthylacetyl-3-carbonsäure eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ (Fp. 129°) erhalten, in welcher das Lakton der Naphtalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure vorliegt.



Auch aus der Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure lässt sich ein Lakton gewinnen, das bei

128° schmilzt und für welches die Formeln III und IV in Betracht kommen:

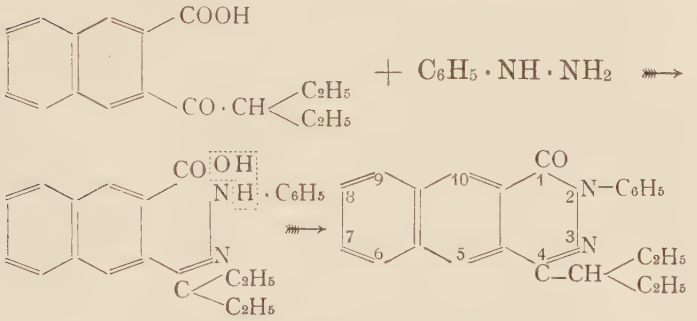


Erwähnenswert ist, dass die Laktonbildung aus der in 1, 2-Stellung substituierten Säure sich sehr viel schwerer vollzieht, als bei denjenigen in der 1, 8 und 2, 3-Stellung. Deckert gibt sogar an, dass der analoge Körper in der Dimethylreihe überhaupt kein Lakton gebe. Diese Eigentümlichkeit ist jedenfalls sterischen Ursachen zuzuschreiben.

Auch bei einigen anderen Reaktionen sind Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der drei isomeren Naphtdiäthylindandione bezw. deren Derivaten beobachtet worden, die in sterischen Verhältnissen ihre Ursache haben. Während sich das 2, 3-Naphtdiäthylindandion mit Phenylhydrazin trotz seines Ketoncharakters nicht kondensieren lässt, gelingt es, die nach Sprengung des Indandionrings entstandene Ketosäure mit Phenylhydrazin zur Kondensation zu bringen.

Bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure wurde ein

Körper von neutralen Eigenschaften von der Zusammensetzung $C_{23}H_{22}ON_2$ und vom Schmelzpunkt 175° isoliert. Die Zusammensetzung der Substanz weist darauf hin, dass aus dem primär entstehenden Phenylhydrazon ein Molekül Wasser unter Ringschluss und Bildung eines Diazins ausgetreten ist.



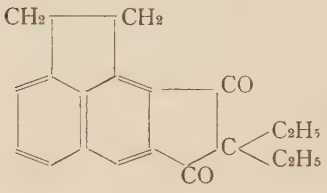
Dieser Körper ist als Naphtalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin[1]) zu bezeichnen.

Anders verhält sich die Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure. Mehrfache Versuche ergaben ihre Unfähigkeit, sich mit Phenylhydrazin zu kondensieren, ein Verhalten, das an die Anomalie der Naphtalsäure bei verschiedenen Reaktionen (Esterifizierung etc.) erinnert.

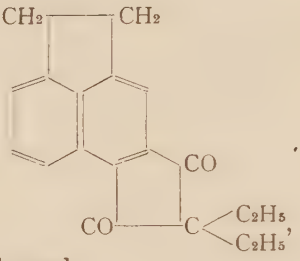
Im Anschluss an diese Untersuchungen sind dann die Acenaphtdiäthylindandione ebenfalls näher studiert worden. Freund und Fleischer haben bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Acenaphten zwei isomere Acenaphtdiäthylindandione isoliert, die als α- und β-Acenaphtdiäthylindandion bezeichnet worden sind. Für die Konstitution dieser Substanzen ist keine feste Entscheidung getroffen worden, jedoch

1) Die Zählung der Atome ist nach dem Vorgang in Richters Kohlenstofftabellen 1900 S. 24 erfolgt.

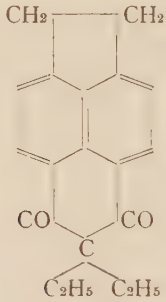
wurden die beiden folgenden Formeln für diese Körper ins Auge gefasst:



und



während die dritte mögliche Formel



nach dem damaligen Stand der Kenntnis dieser Substanzen ausgeschlossen erschien.

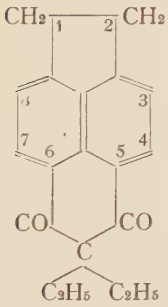
In der vorliegenden Arbeit ist vor allem das in grösserer Menge zugängliche Acenaphtdiäthylindandion vom Schmelzpunkt 153—155° einer genaueren Untersuchung unterworfen worden, die in die Konstitution dieser Substanz Klarheit gebracht und ihre Natur als Periverbindung erwiesen hat.

Wie schon früher beschrieben wurde, lässt sich dieses Indandion durch Alkali hydrolytisch zu einer Säure vom Schmelzpunkt 163—164°[1]) aufspalten. Beim Erhitzen dieser Säure über ihren Schmelzpunkt geht sie nun in ähnlicher Weise wie die Spaltsäuren der Naphtdiäthylindandione unter Wasserabspaltung in ein

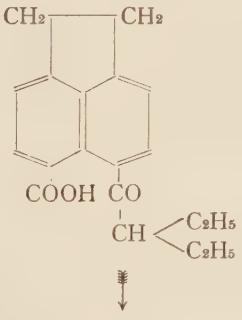
1) Ann. 373, S. 324.

Lakton der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2$ über, das bei der Oxydation in das Anhydrid der von Deckert zuerst dargestellten Acenaphten-5,6-dicarbonsäure (Acenaphtalsäure)[1] (IV) übergeht, woraus geschlossen werden muss, dass dem Lakton die Formel III zukommt, und dasselbe als Lakton der Acenaphten-5-diäthylacetyl(enol)-6-carbonsäure zu bezeichnen ist. Der Säure, aus welcher das Lakton entsteht, ist dann Formel II zuzuschreiben, sie ist Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure[2] zu benennen. Für das Indandion selbst folgt die Formel I, es ist als Peri- oder 5, 6-Acenapht-diäthylindandion[3] anzusprechen. Bei der Kondensation des Acenaphtens hat also der Diäthylmalonylrest in Peristellung des Acenaphtenskeletts eingegriffen, und so liegt in dieser schon im Jahre 1910 beschriebenen Substanz der erste Ringschluss in Peristellung des Acenaphtens vor.

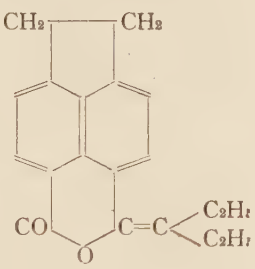
I.



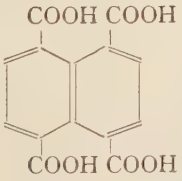
II.



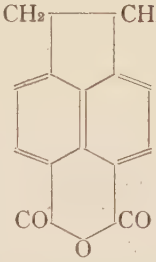
III.



V.



IV.



1) Bezifferung des Acenaphtens s. Ber. 44, 3812. 1911.

2) Dieselbe war von Freund und Fleischer (Liebigs Annalen 373, S. 324) als Acenaphtdiäthylindandionsäure bezeichnet worden

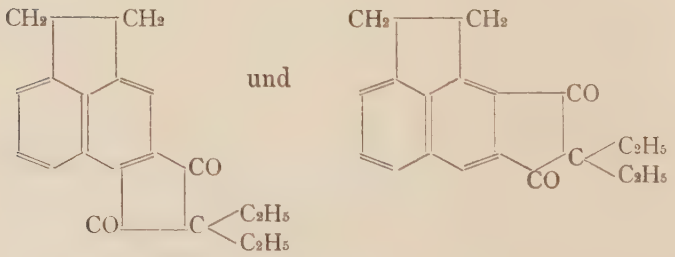
3) Vergl, Anm. 2) S. 8.

Eine weitere Stütze für die hier angenommene Konstitution des bei 153—155° schmelzenden Acenaphtdiäthylindandions ergibt sich aus dem Abbau der Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure (II) zu der von Bamberger und Philipp aus dem Pyren erhaltenen 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure (V). Da das Periacenaphtdiäthylindandion ein verhältnismässig leicht herzustellender Körper ist, hat sich diese Methode zur Darstellung der Naphtalintetracarbonsäure als gut gangbarer Weg erwiesen.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure, welche der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure analog gebaut ist, ebenso wie diese mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion gebracht werden kann.

Da für das Indandion vom Schmelzpunkt 153 bis 155° die Periformel in Anspruch genommen ist, verbleiben für das gleichzeitig auftretende isomere Indandion vom Schmelzpunkt 109—111° nur noch zwei Möglichkeiten:

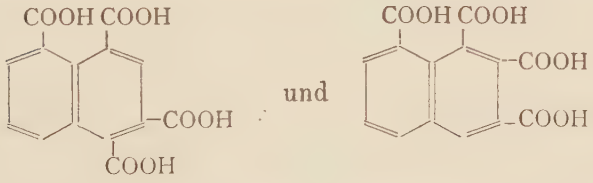
I. und II.



Da diese Substanz schwer zugänglich ist, konnte eine sichere Entscheidung darüber, welche Konstitution ihr zuzuschreiben ist, nicht gefällt werden, doch wurden Beobachtungen gemacht, die mehr für die Formel II sprechen. Es ist nämlich gelungen,

die durch Aufspaltung mit Alkali entstehende Säure in reinem Zustande zu isolieren. Diese Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure schmilzt bei 168—170° unter heftiger Gasentwicklung, wobei sie anscheinend ebenso wie die anderen Säuren in ein Lakton übergeht, das jedoch sehr schwer in reinem Zustand zu gewinnen war und bei der Analyse nur annähernde Werte gegeben hat. Die Leichtigkeit, mit der die Spaltsäure Wasser abgibt, scheint es aber nach den beim Naphtalin in der Diäthyl- und Dimethylreihe gemachten Erfahrungen wahrscheinlich zu machen, dass eine Substitution des Acenaphtenskeletts in der 3, 4-Stellung erfolgt ist. Eine sichere Entscheidung konnte aber, wie oben bemerkt, nicht gefällt werden.

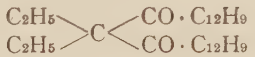
Es ist auch versucht worden, das Isoacenaphtdiäthylindandion vom Schmelzpunkt 109—111° in gleicher Weise wie das Periindandion über die Spaltsäure zu einer Naphtalintetracarbonsäure aufzuspalten. Für dieses Abbauprodukt kämen, entsprechend den beiden für das Isoacenaphtindandion ins Auge gefassten Formeln, folgende Möglichkeiten in Betracht:



Es ist auch gelungen, eine bei 300° noch nicht geschmolzene Verbindung zu isolieren, die sich in vielen Eigenschaften wie die Bambergersche Naphtalintetracarbonsäure verhielt, doch konnte diese Verbindung infolge ihrer schweren Zugänglichkeit nicht näher untersucht werden.

Gelegentlich wurde bei der Kondensation von Acenaphten und Diäthylmalonylchlorid neben den

beiden isomeren Indandionen ein Körper von der Zusammensetzung $C_{31}H_{28}O_2$ isoliert, der als Diäthyl-diacenaphtoyl-methan



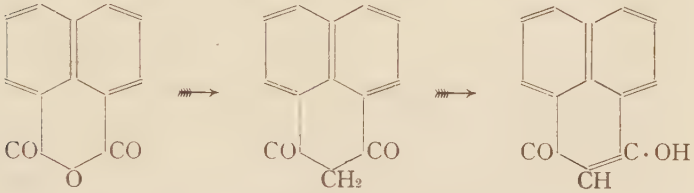
aufzufassen ist. Das Auftreten von Körpern dieses Typus, die jedenfalls durch Ersatz der beiden Chloratome des Diäthylmalonylchlorids durch je einen Kohlenwasserstoffrest entstanden sind, wurde bisher bei den Diäthylmalonylchlorid-Kondensationen nur beim Benzol und seinen Homologen, jedoch nicht bei mehrkernigen Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Da, wie bereits erwähnt wurde, Bamberger und Philip die 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure, die nach der oben entwickelten Methode eine verhältnismässig leicht zugängliche Substanz geworden ist, aus dem Pyren dargestellt haben, schien es aussichtsreich, zu versuchen, ob sich aus dieser Naphtalintetracarbonsäure auch umgekehrt das Pyren synthetisieren lasse. Seit die Konstitution des Pyrens durch die grundlegende Arbeit von Bamberger und Philip[1]) geklärt worden ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, diesen interessanten, aus vier kondensierten Benzolkernen bestehenden Kohlenwasserstoff synthetisch darzustellen. Diese Versuche waren aber ergebnislos verlaufen. Schon Bamberger und Philip hatten im Anschluss an ihren Abbau des Pyrens versucht, auch eine Synthese dieses Körpers durchzuführen, indem sie Trimethylenbromid gemeinschaftlich mit Naphtalin durch rotglühende Röhren leiteten.[2]) Aus späteren Jahren liegt eine kurze Notiz von Mattson[3]) vor, der aus Diphenylderivaten Pyren

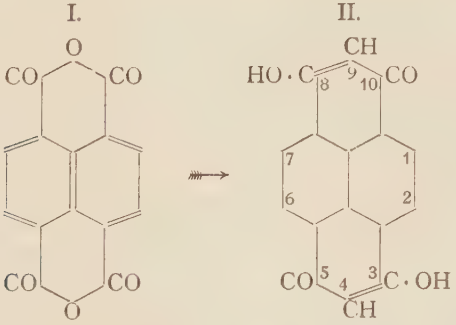
1) Ann. d. Chem. 240, S. 147. 1887.
2) Ann. d. Chem. 240, S. 191. 1887.
3) Chem.-Zeitung 1903, S. 1171.

dargestellt haben will, jedoch ist in dieser Untersuchung der Kohlenwasserstoff in keiner Weise charakterisiert worden, und die Versuche sind auch nicht in die Literatur übergegangen.

Vor kurzer Zeit hat nun Errera[1]) durch Einwirkung von Malonsäurediäthylester auf Naphtalsäureanhydrid das Perinaphtindandion synthetisiert, das in



der Enolform beständig ist. Es wurde nun versucht, diese Reaktion auf das Analogon des Naphtalsäureanhydrids, nämlich auf das Anhydrid der 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure (I) zu übertragen. In der Tat wurde bei der Kondensation dieser Verbindung mit Malonsäurediäthylester ein saures, amorphes Kondensationsprodukt erhalten, das nicht in den kristallinischen Zustand überzuführen war. Man wird aber nicht fehlgehen, wenn man demselben in Analogie mit dem Errera'schen Kondensationsprodukt die Konstitution II zuerteilt:



1) G. Errera, C. 1911. I. 1633 (Gazz. Chim. Ital. 41, I. 190 bis 197. 1911).

und dasselbe als 5, 10-Diketo-3,8-dioxypyren bezeichnet. Diese Auffassung des Körpers findet eine weitere Stütze in der Tatsache, dass der Körper bei der Reduktion mit Zinkstaub Pyren liefert.[1])

Diese Reaktion ist in Parallele zu setzen mit der von Graebe und Liebermann[2]) durchgeführten Reduktion des Diketodioxyanthrazens (Alizarins) zu Anthrazen. Die hier mitgeteilte Synthese des Pyrens, die diesen Kohlenwasserstoff allerdings nur in kleiner Menge liefert, ist als der erste erfolgreiche Versuch anzusehen, diesen Kohlenwasserstoff aufzubauen.[3]) Kurze Zeit nachher ist eine Synthese des Pyrens auch Weitzenböck[4]) gelungen, der von Diphenylderivaten ausgegangen ist. Aber auch bei dieser Synthese sind nur kleine Mengen Pyren erhalten worden.

Im Anschluss an diese Versuche wurde es unternommen, die Aufspaltungsfähigkeit der Benzindandione, aus welchen bisher durch Aufspaltung mit Alkali keine fassbaren Säuren erhalten worden waren, nochmals zu studieren. Zu diesem Zwecke wurde das

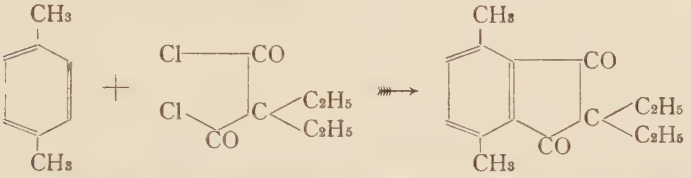
1) Über die Verteilung der Valenzen im Pyren herrschen noch verschiedene Ansichten. Vergl. Weitzenböck, Monatshefte f. Chem. 34, S. 195, 1913. Da eine Klärung dieser Frage nicht erfolgt ist, sei vorläufig die Pyrenformel durch obiges Schema angedeutet.

2) 1868, B. 1, 49; A. Spl. 7, 297.

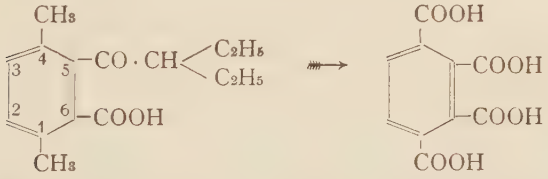
3) Vergl. Chemikerzeitung 1912, S. 571.

4) Monatshefte f. Chemie, 34, S. 193.

Para-Xylol, das bisher noch nicht kondensiert worden war, mit Diäthylmalonylchlorid zur Reaktion gebracht, und so das Paradimethylbenzdiäthylindandion (Fp. 52°) erhalten.



Es ist nun gelungen aus diesem Indandion durch hydrolytische Aufspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{20}O_3$ und dem Schmelzpunkt von 150° zu isolieren. Aus der Oxydation dieser Säure zur v-Benzoltetracarbonsäure (Prehnitsäure) ergibt sich, dass die Aufspaltung hier



in derselben Weise wie bei den höheren Indandionen vor sich gegangen ist. Die Säure ist als 1, 4-Xylol-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure zu bezeichnen.

Die schönen Färbungen, die die Indandione mit konzentrierter Schwefelsäure geben, sind bereits früher beschrieben worden.[1]) Auch die in dieser Arbeit neu dargestellten Derivate der Diäthylindandione geben diese charakteristischen Spurenreaktionen, die zum Teil von herrlichen Fluoreszenzerscheinungen begleitet sind.

1) Ann. 373, S. 333.

Experimenteller Teil.

Die Vorschrift zur Darstellung der drei isomeren Naphtdiäthylindandione ist bereits von Freund und Fleischer[1]) gegeben worden. In Ergänzung zu den dortigen Angaben habe ich bei der Darstellung grösserer Mengen gefunden, dass bessere Ausbeuten erzielt werden können, wenn das feinpulverisierte Aluminiumchlorid portionsweise zu dem Lösungsgemisch von Diäthylmalonylchlorid und Naphtalin in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird. Aus zwei 0,2 molekularen Ansätzen wurden bei gemeinsamer Aufarbeitung 73 g Destillat erhalten, welches das Gemisch der drei isomeren Indandione enthält. Die Trennung derselben wurde in der schon beschriebenen Weise[2]) durchgeführt.

Aufspaltung des 1, 8-Naphtdiäthylindandions zur Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure.

5 g des öligen 1, 8-Indandions wurden solange mit starkem Alkali (1 : 1) verkocht, bis sich ein dunkel gefärbtes festes Kalisalz in Form eines Klumpens abschied, von dem sich die überstehende konzentrierte

1) Ann. 373, Nr. 316.
2) l. c.

Kalilauge leicht abgiessen liess. Das Kaliumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, und die Lösung von einer geringen Menge nicht aufgespaltenen Indandions abfiltriert. Das klare, gelbe Filtrat wurde unter Eiskühlung mit 20%iger Salzsäure gefällt, wobei die Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure als schwach gelbgefärbter, klebriger Klumpen sich abschied, der auf Ton bald erhärtete. Nach dem Auflösen in Benzol kam die Säure auf Zusatz von Ligroin in schneeweissen Nadeln heraus, die bei 152° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

Analyse:

0,1403 g Subst. gaben 0,3867 g CO_2 u. 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$ Mol.-Gew. = 270,1		Gefunden
C	75,53%	75,17%
H	6,69%	6,71%

Die Substanz ist in warmem Benzol, Alkohol, Essigester, Aceton, Äther und Chloroform sehr leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.

Aus der Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak scheidet sich beim Einkochen die freie Säure aus.

Durch mehrere Minuten dauerndes Kochen mit Anilin wurde die Säure nicht verändert. Die Säure ist in konzentrierter Schwefelsäure löslich. Schon Spuren der Verbindung verursachen eine gelbe Färbung, welche von einer intensiven Gelb-Grünfluoreszenz begleitet ist.[1])

1) Freund und Fleischer geben in ihrer Abhandlung an, dass das 1, 8-Naphtdiäthylindandion durch Alkali nicht aufspaltbar sei (Ann. 373, S. 322). Das Auftreten der von ihnen beobachteten harzigen Produkte ist jedenfalls auf eine zu heftige Einwirkung des Alkalis zurückzuführen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure.

Eine Probe der Säure wurde mit Phenylhydrazin 5—7 Minuten über freier Flamme mässig erwärmt. Nachdem das überschüssige Phenylhydrazin mit verdünnter Essigsäure entfernt worden war, blieb eine braune, halbfeste Masse zurück, die auf Ton hart wurde und sich nach dem Umkristallisieren als unveränderte Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure erwies.

Überführung der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure in das Lakton der Naphtalin-1-diäthylacetyl(enol)-8-carbonsäure.

1 g der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure wurde im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen, wobei eine von Wasserabspaltung herrührende Gasentwicklung eintrat. Die Beendigung der Reaktion, die von einem unangenehmen, die Schleimhäute reizenden Geruch begleitet war, wurde daran erkannt, dass ein ruhiger Schmelzfluss eintrat. Nach dem Erkalten wurde das zunächst noch ölige Reaktionsprodukt beim Anreiben kristallinisch. Durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak in der Kälte wurde es von unveränderter Säure (0,4 g) befreit und sodann aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Aus demselben schieden sich hellgelbe, zu Bündeln vereinigte unregelmässige Säulen ab, die bei 84° ohne Gasentwicklung schmolzen.

I. 0,1558 g Subst. gaben 0,4574 g CO_2 u. 0,0862 g H_2O.

II. 0,1614 g Subst. gaben 0,4776 g CO_2 u. 0,0918 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ Mol.-Gew. = 252,1		Gefunden I	II
C	80,91 %	80,06 %	80,71 %
H	6,39 %	6,19 %	6,37 %

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Aceton sehr leicht löslich.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Färbung, die von einer intensiven gelbgrünen Fluoreszenz begleitet ist.

Gelegentlich eines Versuches, die intermediär angenommene Enolform der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure zu acetylieren, wurde dieselbe einige Minuten mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Das Reaktionsprodukt erwies sich nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als identisch mit dem Lakton.

Einwirkung von Brom auf das Lakton der Naphtalin-1-diäthylacetyl(enol)-8-carbonsäure.

1 g Lakton wurde in 3 ccm Chloroform gelöst und in der Kälte 3 ccm einer 30 %igen Lösung von Brom in Chloroform hinzugefügt. Unter sofortiger Entfärbung und Bromwasserstoffentwicklung wurde das Brom aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbad wurde der ölige Rückstand mit wenig Alkohol aufgenommen. Aus demselben schieden sich gut ausgebildete rhombische Täfelchen aus, welche sich nach kurzem vorherigem Erweichen bei 160° unter heftiger Gasentwicklung zersetzten. Sie wurden nicht näher untersucht.

Oxydation der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure zur Naphtalsäure.

Eine Lösung von 1 g der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure vom Schmelzpunkt 150° in 5 ccm

Eisessig wurde portionsweise unter gelindem Erwärmen mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Nach kurzer Zeit begann unter Entwicklung nitroser Dämpfe eine Reaktion, welche ohne weiteres Erwärmen fortdauerte und beim Nachlassen durch mässiges Erwärmen unterstützt wurde. Es machte sich dabei das Auftreten eines unangenehmen buttersäureähnlichen Geruches bemerkbar. Nach wenigen Minuten begann sich die klare Lösung durch Ausscheiden von Nädelchen zu trüben, deren Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrte. Das Reaktionsprodukt (0,9 g) wurde in Chloroform gelöst, und die Lösung nach dem Filtrieren mit Alkohol versetzt. Die sich abscheidenden Kristalle beginnen bei 265° sich zu verändern und schmelzen bei 270° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Analyse der Substanz, die in Ammoniak unlöslich war, weist auf das Naphtalsäureanhydrid hin.

Analyse:

0,0867 g Subst. gaben 0,2290 g CO_2 u. 0,0242 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_6O_3$ Mol.-Gew. = 198,0		Gefunden
C	72,71 %	72,05 %
H	3,03 %	3,12 %

Dieser Befund wurde durch direkten Vergleich mit Naphtalsäureanhydrid bestätigt.

Darstellung des Methylesters der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure.

1 g der Naphtalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure (Fp. 152°) wurde 1½ Stunden unter Rückflusskühlung mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure gekocht.

Durch Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser wurde der zunächst ölige, später kristallinisch erhärtende Ester abgeschieden. Er wurde durch Digerieren mit Sodalösung in der Kälte von unveränderter Säure befreit, und der gut ausgewaschene Rückstand aus wenig Alkohol umkristallisiert. Der Ester bildet ein weisses Kristallpulver, das bei 87—88° nach kurzem vorherigem Erweichen schmilzt. Er ist in Benzol, Ligroin, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff etc. sehr leicht löslich. Das Analysenmaterial wurde im Vakuum-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Analyse:

0,1576 g Subst. gaben 0,4407 g CO_2 u. 0,0870 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$ Mol.-Gew. = 284,2		Gefunden
C	76,01 %	76,26 %
H	7,09 %	6,18 %

Überführung der Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure in das Lakton der Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl(enol)-2(1)-carbonsäure.

Eine Probe der Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure (Schmp. 168°)[1]) wurde im Reagenzglas über freier Flamme über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Erst nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur trat eine Reaktion ein.[2]) Das dunkle Reaktionsprodukt wurde durch Digerieren mit kaltem verdünntem Am-

1) Vergl. Ann. 373, S. 320. Die Säure ist dort als α-Naphtoyldiäthylessigsäure bezeichnet. Sie schmilzt aus Benzol umkristallisiert bei 168°.

2) Beim Erhitzen der Säure im Glycerinbad konnte bei 200° noch keine Reaktion konstatiert werden.

moniak von noch anhaftender Säure befreit. Nach dem Umkristallisieren schied sich aus der alkoholischen Lösung das Lakton in schwach gelb gefärbten, gut ausgebildeten Prismen aus, die bei 130—131° schmolzen. In konzentrierter Schwefelsäure liefert das Lakton eine gelbe, stark gelbgrün fluoreszierende Lösung.

Analyse:

0,1426 g Subst. gaben 0,4232 g CO_2 u. 0,0826 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ Mol.-Gew. = 252,1		Gefunden
C	80,91 %	80,94 %
H	6,40 %	6,48 %

Oxydation der Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure zur 1, 2-Naphtalindicarbonsäure.

0,5 g Naphtalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und dann tropfenweise mit 3 ccm Salpetersäure (sp. G. 1, 4) versetzt, wobei unter Entwicklung nitroser Gase und Auftreten des schon mehrfach beobachteten Buttersäuregeruches eine Reaktion einsetzte. Nach 15—20 Minuten langem mässigem Erwärmen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein klebriger, weisser Niederschlag abschied, der beim Trocknen auf Ton nach einiger Zeit erhärtete. Das Material war in Alkali unlöslich und kristallisierte aus Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 168°.

Der Schmelzpunkt wies auf das von Cleve[1]) beschriebene 1,2-Naphtalin-dicarbonsäureanhydrid hin. Bestätigt wurde dies durch Vergleich mit dem von

1) Deckert, l. c. S. 44.

Deckert[1]) aus dem 1, 2-Naphtdimethylindandion erhaltenen 1, 2-Naphtalindicarbonsäureanhydrid. Die Mischprobe erwies die Indentität beider Präparate.

Überführung der Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure in das Lakton der Naphtalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure.

1,8 g nicht umkristallisierte Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure[2]) (Fp. 128—130°) wurde im staubtrockenen Zustand solange über freier Flamme erhitzt, bis die eingetretene Gasentwicklung beendet und ein ruhiger Schmelzfluss eingetreten war. Der etwas dunkel gefärbte Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig kristallinischen Masse, die durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak in der Kälte von etwas unveränderter Säure befreit wurde. Nach dem Auswaschen und Trocknen auf Ton wurde das Material (1,2 g) aus Alkohol umkristallisiert, aus welchem sich strahlig angeordnete hellgelbe Nadeln abschieden, die bei 129° ohne Gasentwicklung schmolzen.

Analyse:

0,1153 g Subst. gaben 0,3397 g CO_2 u. 0,0699 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_2$ Mol.-Gew. = 252,1		Gefunden
C	80,91%	80,37%
H	6,40%	6,78%

Aus der Analyse ergibt sich gegenüber der angewandten Säure ein Mindergehalt von 1 Molekül Wasser. Da die Schmelzpunkte dieses neuen Körpers

1) l. c. S. 44.

2) Ann. 373, S. 319. Diese Säure ist dort als β-Naphtoyldiäthylessigsäure bezeichnet.

und des 2, 3-Indandions nahe zusammenliegen (129° bezw. 120—122°), könnte vermutet werden, dass durch das Schmelzen der Spaltsäure das Indandion zurückgebildet worden sei. Diese Vermutung hat sich nicht bestätigt, denn die Eigenschaften dieser beiden Substanzen sind verschieden, und eine Mischprobe derselben beginnt schon bei 97° zu erweichen. Die hier dargestellte Substanz ist also dem 2, 3-Naphtdiäthylindandion isomer und als das Lakton der Naphtalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure zu betrachten.

Bringt man zu der warmen chloroformischen Lösung des Laktons eine Lösung von Brom in Chloroform, so wird letztere sofort entfärbt. Beim Verdunsten des Chloroforms auf dem Wasserbad entweicht Bromwasserstoff. Der ölige Rückstand erstarrt beim Digerieren mit Methylalkohol bald kristallinisch und schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol zwischen 101—104°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure (Naphtalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2, 3-diazin).

Eine Probe der Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure (129—130°) wurde 3 Minuten mit Phenylhydrazin in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Phenylhydrazins mit Hilfe von verdünnter Essigsäure, blieb das Reaktionsprodukt als rotbrauner, kristallinischer Körper zurück, der nach dem Abpressen auf Ton und zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol, dem wenig Chloroform zugesetzt war, in schneeweissen Nädelchen vom Fp. 175° sich abschied. Die Substanz ist stickstoffhaltig; ihre Analyse weist darauf hin, dass aus dem primär entstehenden Phenylhydrazon noch ein weiteres Molekül

Wasser abgespalten worden ist. Der Körper ist in Alkali unlöslich und als Naphtalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin zu bezeichnen.

Analyse:

0,1824 g Subst. gaben 0,5405 g CO_2 u. 0,1102 g H_2O.

Berechnet für $C_{23}H_{22}ON_2$ Mol.-Gew. = 342,3		Gefunden
C	80,64 %	80,83 %
H	6,48 %	6,76 %

Das 2, 3-Naphtdiäthylindandion in gleicher Weise wie die Spaltsäure mit Phenylhydrazin behandelt trat nicht in Reaktion.

Darstellung der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure.

I. Aus dem Lakton der Naphtalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure.

1 g des Laktons (Fp. 129°) wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und unter gelindem Erwärmen tropfenweise mit 0,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Unter Entwicklung nitroser Gase trat eine Reaktion ein, die von einem unangenehmen, an Buttersäure erinnernden Geruch begleitet war. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied. Dasselbe wurde nach dem Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mit wenig Natronlauge gekocht, wobei der grösste Teil in Lösung ging. Nach dem Filtrieren fielen auf Zusatz von Salzsäure 0,5 g eines kristallinischen Niederschlages aus. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkristallisieren aus Eisessig

stellte die Säure ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das bei 239—241° schmolz.

Ein Vergleich dieser Säure mit der von Deckert[1]) erhaltenen 2,3-Naphtalindicarbonsäure ergab die Identität der beiden Verbindungen.

II. Aus der Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure.

Einfacher als aus dem Lakton lässt sich die 2, 3-Naphtalindicarbonsäure durch direkte Oxydation der Naphtalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure darstellen.

1 g der rohen, nicht umkristallisierten 2, 3-Spaltsäure wurde in 1,5 ccm Eisessig gelöst und dann tropfenweise 0,6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter gelindem Erwärmen zugefügt, wobei eine heftige Reaktion unter Entwicklung nitroser Gase eintrat. Gegen Ende der Reaktion schieden sich weisse Kristalle der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure aus, die abgesaugt und auf Ton gebracht wurden. Dieselben besassen ohne weiteres Umkristallisieren einen scharfen Schmelzpunkt von 239°. Ausbeute 0,6 g.

Anhydrid der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure.

Diese Substanz ist von Deckert[2]) bereits durch Sublimation der Säure in sehr geringer Menge erhalten worden. Die Säure schmilzt, wie schon Deckert angegeben, unter Gasentwicklung. Sie geht dabei glatt in das um 6° höher schmelzende Anhydrid über.

---

1) Synthese und Abbau höherer Indandione, Dissertation Göttingen 1912, S. 45—46.

2) l. c. S. 47.

Man kann dasselbe leicht in grösserer Menge darstellen, wenn man die Säure im Glycerinbad bei 245—250° solange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Das so gebildete Anhydrid kristallisiert aus Eisessig in rechteckigen Täfelchen, die bei 246° ohne Gasentwicklung schmelzen.

Analyse:

0,1149 g Subst. gaben 0,3039 g CO_2 u. 0,0310 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_6O_3$ Mol.-Gew. = 198,1		Gefunden
C	72,71 %	72,13 %
H	3,05 %	3,02 %

Imid der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure.

0,5 g 2, 3-Naphtalindicarbonsäure wurden in Ammoniak gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und dann im Glycerinbad bis auf 270° erhitzt. Das zusammengeschmolzene Reaktionsprodukt wurde aus Chloroform, dem ein paar Tropfen Alkohol zugefügt waren, umkristallisiert. Es schieden sich 0,3 g weisser, mikroskopischer Nädelchen aus, die bei 250° zu erweichen begannen und bei 275° schmolzen.

Analyse:

0,0770 g Subst. gaben 5,0 ccm N bei 18,5° und 720 mm Druck.

Berechnet für $C_{12}H_7NO_2$ Mol.-Gew. = 197,1		Gefunden
N	7,12 %	7,20 %

Phenylimid der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure.

Eine Probe der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure wurde mit Anilin etwa 3 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem festen Kristallbrei, der auf Ton abgepresst, dann in Chloroform aufgenommen und mit Alkohol gefällt wurde, wobei längliche, rechteckige, silberglänzende Täfelchen erhalten wurden, die bei 277—278° schmolzen, beim Erkalten erstarrten und bei derselben Temperatur wieder schmolzen.

Zwei Elementaranalysen ergaben gegenüber der Theorie einen zu geringen Kohlenstoffgehalt. Die Werte für Wasserstoff und Stickstoff weisen jedoch auf das Phenylimid der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure hin.

Analysen:

I. 0,1256 g Subst. gaben 0,3594 g CO_2 u. 0,0452 g H_2O.

II. 0,1300 g Subst. gaben 0,3718 g CO_2 u. 0,0499 g H_2O.

III. 0,0716 g Subst. gaben 3,5 ccm N bei 20° und 719 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{11}O_2N$ Mol.-Gew. = 273,1		Gefunden I	II	III
C	79,08%	78,04%	78,00%	—
H	4,06%	4,03%	4,29%	—
N	5,14%	—	—	5,39%

Einwirkung von Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid auf 2, 3-Naphtalindicarbonsäure.

Da die 2, 3-Naphtalindicarbonsäure eine der Phtalsäure entsprechende Konstitution besitzt, wurden mehrere Versuche angestellt, um einen dem Phtalylchlorid analogen Körper darzustellen, was jedoch nicht gelungen ist.

1 g der 2, 3-Naphtalindicarbonsäure wurde mit 4 g Thionylchlorid 2 Tage lang auf etwa 45° und dann noch 2—3 Stunden bis auf 80° erhitzt. Im Anfang war eine gelinde Gasentwicklung zu bemerken, ohne dass Lösung der Säure eintrat. Das kristallinische Material wurde auf Ton gebracht und mit Benzol gewaschen. Es schmolz bei 242° glatt ohne Gasentwicklung. Das Thionylchlorid hat also lediglich eine Anhydrisierung herbeigeführt.

Ein zweiter Versuch wurde mit Phosphorpentachlorid unter Zufügung einer geringen Menge von Phosphoroxychlorid ausgeführt. Auch hier erhielt man quantitativ das Anhydrid.

Bei einem dritten Versuch wurden 0,8 g des Anhydrids mit 2 g Phosphorpentachlorid im Bombenrohr eingeschlossen und 12 Stunden auf einer Temperatur von 160—190° gehalten. Dann wurde der Bombeninhalt vorsichtig mit Eis zersetzt und der etwas klebrige Rückstand auf Ton im Exsikkator getrocknet. Nachdem das Material erstarrt war, wurde eine Probe zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Es zeigte sich, dass auch in diesem Falle das Ausgangsmaterial zurückgewonnen worden war.

Kondensation mit Acenaphten.

Bei Nacharbeitung der von Freund und Fleischer gegebenen Vorschrift[1]) haben sich einige Verbesserungen des Verfahrens ergeben, die die Ausbeute an Kondensationsprodukt erhöhten. Aus diesem Grunde sei die modifizierte Vorschrift hier angegeben.

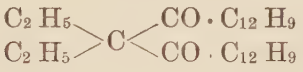
Zu dem Lösungsgemisch von 30,8 g Acenaphten und 30,4 g Diäthylmalonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in 4—5 Portionen 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch $^1/_2$ Stunde mit heissem Wasser erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eis und der darauf folgenden Wasserdampfdestillation wurde das im Destillationskolben zurückgebliebene schwere Öl nach dem Abgiessen der darüber stehenden wässerigen Lösung mit viel Äther aufgenommen. Da sich die beiden isomeren Acenaphtindandione durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden, gelang auf diese Weise eine ziemlich glatte Trennung unter Weglassung der früher angewandten Vakuumdestillation. Der früher als α-Acenaphtindandion bezeichnete Körper ist in Äther viel schwerer löslich als sein Isomeres und beginnt sich beim freiwilligen Verdunsten der filtrierten ätherischen Lösung in reichlicher Menge zuerst auszuscheiden. Diese Substanzmenge wurde von der ätherischen Lösung abgesaugt und, wie früher beschrieben, aus Methylalkohol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden aus zwei nach der Kondensation vereinigten Ansätzen 34—35 g des reinen 5, 6-Acenaphtdiäthylindandions vom Schmelzpunkt 156° erhalten.

---

1) Annalen 373, S. 322.

Die ätherische Lösung lieferte beim vollständigen Eindunsten ein Gemisch der beiden isomeren Indandione, aus welchem durch fraktionierte Kristallisation aus Methylalkohol nur 2 g des in sehr geringer Menge entstehenden β-Indandions vom Schmelzpunkt 109 bis 111° isoliert wurden.

Diäthyl-diacenaphtoyl-methan.



Gelegentlich wurde die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes in anderer Weise vorgenommen. Zwei mit obigen Mengenverhältnissen ausgeführte und dann vereinigte Ansätze wurden nach der Zersetzung mit Wasserdampf destilliert und die heisse wässrige Flüssigkeit von dem schweren Öl abgegossen, welches bald zu einem harten kristallinischen Klumpen erstarrte. Dieser wurde in heissem Methylalkohol aufgenommen. Aus der Lösung kristallisierte zuerst das Periacenaphtindandion, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol scharf bei 153—155° schmolz (25,5 g). Hierauf schieden sich Mischfraktionen aus, und die nach dem völligen freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Substanz wurde von neuem in Methylalkohol aufgenommen. Dabei zeigte es sich, dass einige Zehntelgramm Substanz nicht in Lösung gingen. (Da vorher alles gelöst war, muss Löslichkeitsbeeinflussung von seiten des nun ausgeschiedenen Periacenaphtindandions angenommen werden.) Dieselbe erwies sich in heissem Methyl- und Äthylalkohol als sehr schwer löslich, leichter in Chloroform. Sie wurde zunächst in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Dann wurde sie noch-

mals aus Eisessig, in dem sie auch schwer löslich ist, umkristallisiert. Braune, zu Sternen vereinigte Nädelchen, die bei 225° weich werden und bei 229—231° schmelzen. Die Analyse weist auf das Diäthyldiacenaphtoylmethan hin.

Analyse:

0,1060 g Subst. gaben 0,3352 g CO_2 u. 0,0574 g H_2O.

Berechnet für $C_{31}H_{28}O_2$ Mol.-Gew. = 432,2		Gefunden
C	86,06%	86,24%
H	6,52%	6,06%

Spuren dieser Substanz lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv ziegelroter Färbung auf.

Aus dem in Methylalkohol löslichen Teil des Kondensationsproduktes wurden durch fraktionierte Kristallisation noch 1,9 g Periindandion (zusammen 27,4 g) und nur 0,95 g des Isomeren vom Schmelzpunkt 109—110° isoliert.

Mononitro- 5, 6-acenaphtdiäthylindandion.

Eine Probe des Periindandions wurde mit überschüssiger Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Reagenzglas solange angewärmt, bis eine Reaktion eintrat, die sodann ohne weiteres Erwärmen fortdauerte. Nach kurzer, nur einige Sekunden dauernder Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene gelbe Substanz auf Ton abgepresst und 2 mal aus Alkohol umkristallisiert. Hellbraune, glänzende Nädelchen, die bei 137,5—138,5° schmelzen. Die Substanz ist stickstoffhaltig, die Analyse weist auf den Eintritt einer Nitrogruppe hin.

Analyse:

0,1616 g Subst. gaben 7,2 ccm N bei 21° und 759 mm Druck.

Berechnet für $C_{19}H_{17}O_2 \cdot NO_2$		Gefunden
Mol.-Gew. = 323,1		
N	4,33%	5,04%

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf, jedoch mit geringerer Intensität als das Indandion. Die Fluoreszenz ist merkwürdigerweise fast ganz verschwunden.

Überführung der Acenapht-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure in das Lakton der Acenapht-5-diäthylacetyl(enol)-6-carbonsäure.

1,5 g der schon früher[1]) beschriebenen Acenapht-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure wurden im Reagenzglas vorsichtig über freier Flamme erhitzt, wobei Wasserabspaltung eintrat. Der zähe Rückstand, in Alkohol gelöst, schied eine braunrote, halbfeste Masse ab, die auf Ton gestrichen und mit Methylalkohol verrieben, fest wurde. Die Substanz hat die Tendenz, sich aus Alkohol zuerst ölig abzuscheiden und schmolz nach 2 maligem Umkristallisieren bei 108—109°.

Analyse:

0,1610 g Subst. gaben 0,4802 g CO_2 u. 0,0967 g H_2O.

---

1) Annalen 373, S. 324. Es zeigte sich vorteilhaft, die Säure, nicht wie früher angegeben, aus Alkohol, sondern aus Benzol umzukristallisieren. Die Säure kristallisiert daraus in feinen Nadeln, die erst bei 170° schmelzen.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_2$		Gefunden
Mol.-Gew. = 278,1		
C	81,98 %	81,34 %
H	6,52 %	6,72 %

Der intensiv gelb gefärbte Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und starker gelbgrüner Fluoreszenz.

Oxydation des Laktons zur Acenaphtalsäure.

0,5 g des bei 104° schmelzenden Laktons wurden in wenig Eisessig gelöst, dann in der Wärme einige Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zugegeben, wobei sich die braune Flüssigkeit aufhellte und Entwicklung nitroser Gase, von einem unangenehmen, buttersäureähnlichen Geruch begleitet, auftrat. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten der Flüssigkeit trat eine gelbe, kristallinische Abscheidung auf, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrte. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wurde die Substanz aus Chloroform umkristallisiert, dem etwas Alkohol zugesetzt war, und schied sich in glänzenden Kristallen ab, die sich unter heftiger Gasentwicklung bei 292° unter vorherigem Verfärben zersetzten. Die Substanz war in Ammoniak unlöslich. Ein Mischschmelzpunkt mit dem von Deckert[1]) aus der Acenaphten-3-isobutyryl-4-carbonsäure[2]) erhaltenen Acenaphtalsäureanhydrid ergab die Identität der beiden Verbindungen. Diese wurde noch durch die charakteristische himmelblaue Fluoreszenz, welche beim Lösen der Ace-

1) l. c. S. 59.

2) Nach der in der vorliegenden Arbeit angewendeten neueren Bezifferung wäre diese Verbindung als Acenaphten-5-isobutyryl-6-carbonsäure zu benennen.

naphtalsäure in konzentrierter Schwefelsäure auftritt und durch die Herstellung des Bariumsalzes bestätigt.

Oxydation der Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure zur 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure.

Von den vielen angestellten Oxydationsversuchen sei der folgende hier angeführt:

2 g Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure wurden in 7 ccm 10 %iger Natronlauge gelöst, mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 200 ccm H_2O versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem heissen Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt und der Rückstand mit heissem Wasser gewaschen. Beim Ansäuern mit starker Salzsäure (spez. Gew. 1,19) schied sich die 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure sofort als weisses Kristallmehl ab, welches nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde (1,4 g). Ausbeute 70,4 % der Theorie.

Zur Charakterisierung wurde die Substanz in ihr Anhydrid übergeführt und dann in der von Bamberger und Philip angegebenen Weise in das Imid verwandelt. Der erhaltene Körper zeigte die angegebenen Eigenschaften. Zur genauen Identifizierung wurde die nochmals gereinigte[1]) Säure bei 140° im Trockenschrank in ihr Dianhydrid verwandelt und analysiert.

Analyse:

0,1714 g Subst. gaben 0,3949 g CO_2 u. 0,0255 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_4O_6$ Mol.-Gew. = 268,0		Gefunden
C	62,68 %	62,84 %
H	1,50 %	1,66 %

1) Durch Auflösen in Natronlauge und Nachoxydation mit etwas Kaliumpermanganat.

Derivate des Isoacenaphtdiäthylindandions.

Wie schon bemerkt, war das Isoacenaphtindandion nur in sehr schlechter Ausbeute zu erhalten; trotzdem wurde dasselbe zur Feststellung, ob es sich in seinen Reaktionen analog verhält, wie das isomere Periindandion, einer Zahl von Versuchen unterworfen. Bei der Mehrzahl derselben liess sich leider nicht so viel Material gewinnen, um die entstandenen Substanzen analytisch festzulegen. Diese Versuche sollen aber trotzdem hier beschrieben werden, weil sie immerhin eine Übereinstimmung im Verhalten der beiden isomeren Indandione hervortreten lassen.

Aufspaltung des Isoacenaphtdiäthylindandions zu Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure.

1 g des Isoacenaphtindandions wurde mit starkem Alkali verkocht, das sich abscheidende, feste Kaliumsalz in heissem Wasser gelöst, von dem unveränderten Indandion abfiltriert und das dunkelgrüne Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure als braune Fällung abgeschieden wurde. Diese Säure ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich, doch gelang es schliesslich, dieselbe aus Tetrachlorkohlenstoff umzukristallisieren. Sie bildet ein schwach gelb gefärbtes Pulver, das bei 168 – 170° unter heftiger Gasentwicklung (Laktonbildung) schmilzt.

Analyse:

0,1371 g Subst. gaben 0,3889 g CO_2 u. 0,0876 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{20}O_3$		Gefunden
Mol.-Gew. = 296,2		
C	76,99 %	77,36 %
H	6,80 %	7,15 %

Die Säure gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine gelbe Lösung mit gelbgrüner Fluoreszenz.

Überführung der Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure in das Lakton.

Eine Probe der Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure wurde im Glycerinbad wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung Wasserabspaltung eintrat. Nach beendeter Reaktion wurde der dunkle Rückstand in der Kälte mit Ammoniak verrieben und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen liess sich diese Substanz nur schwer umkristallisieren. Aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, scheidet sie sich schmierig ab und erstarrt dann langsam. Nach zweimaligem Umlösen wurde ein gegen 100° schmelzendes, dunkelgelbes Produkt gewonnen, das zur Orientierung analysiert wurde. Der für Kohlenstoff gefundene Wert weist gegenüber der Theorie eine starke Abweichung auf, doch scheint die Analyse trotzdem darauf hinzuweisen, dass ebenso wie bei den anderen Spaltsäuren eine Laktonbildung unter Wasserabspaltung vor sich gegangen ist.

Analyse:

0,1364 g Subst. gaben 0,3984 g CO_2 u. 0,0794 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{18}O_2$ Mol.-Gew. = 278,1		Gefunden
C	81,91 %	79,66 %
H	6,52 %	6,51 %

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver gelbgrüner Fluoreszenz.

Oxydation des Laktons.

1 g der lufttrockenen nicht umkristallisierten Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure wurde in der oben beschriebenen Weise in das Lakton übergeführt. Das tiefrot gefärbte rohe Lakton wurde in 5 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze 0,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gemischt mit 0,5 ccm Wasser hinzugefügt. Unter Entwicklung nitroser Gase trat Aufhellung der roten Flüssigkeit ein. Die Reaktion wurde durch gelindes Erwärmen ca. 7 Minuten im Gange erhalten, worauf mit Wasser verdünnt und der ausgeschiedene, etwas zähe hellbraune Klumpen auf Ton gebracht wurde. Nach dem Lösen desselben in heissem Alkohol schied sich ein braunes kristallinisches Pulver ab, das mit verdünntem Ammoniak, in dem es unlöslich war, gewaschen wurde. Der Schmelzpunkt dieses Materials lag unscharf bei 219—227°. Eine weitere Reinigung des Materials musste aus den oben angeführten Gründen unterbleiben. Jedoch zeigte diese Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, dieselbe prachtvolle blaue Fluoreszenzerscheinung, die auch für die Acenaphtalsäure bereits beschrieben worden ist.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Spaltsäuren der Acenaphtindandione.

Eine Probe der Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure wurde 7 Minuten gelinde mit Phenylhydrazin erwärmt. Hierauf wurde das überschüssige Phenylhydrazin mit 10%iger Essigsäure weggewaschen und das braune, halbfeste Reaktionsprodukt auf Ton gebracht. Nachdem es langsam erhärtet war, wurde es aus Benzol umkristallisiert. Es bildete ein hellgelbes

Kristallmehl, das bei 185° anfing sich langsam zu verfärben und bei 205—207° schmolz. Die Substanz ist in Alkali unlöslich. Die Fluoreszenzerscheinung in konzentrierter Schwefelsäure, die die nicht kondensierte Säure aufweist, ist verschwunden. Da nur eine sehr geringe Menge des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials zur Verfügung stand, musste auf eine Analyse verzichtet werden, doch konnte festgestellt werden, dass das Reaktionsprodukt N-haltig war.

Mehrfache Versuche, die Acenaphten-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, verliefen resultatlos. Es wurde immer das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Oxydation der Isoacenaphtdiäthylacetylcarbonsäure zu einer Isonaphtalintetracarbonsäure.

1 g des Isonaphtdiäthylindandions wurde in der schon beschriebenen Weise in die Spaltsäure übergeführt, und die alkalische Lösung desselben mit einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, wobei Ketongeruch (Diäthylketon?) beobachtet wurde. Nach etwa $^1/_2$ Stunde wurde das überschüssige Permanganat mit Alkohol entfärbt, vom Braunstein abgesaugt und das wasserhelle Filtrat mit Salzsäure gefällt. Nach einiger Zeit schied sich ein weisser, kristallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt, auf Ton gebracht und dann aus viel Eisessig umkristallisiert wurde. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln war das Oxydationsprodukt fast unlöslich. Das umkristallisierte Material fing bei 250° an sich zu verfärben, war aber gegen 300° noch nicht geschmolzen. Eine Probe der Säure, mit Resorcin geschmolzen, gab in alkalischer Lösung eine gelb-grüne Fluoreszenzerscheinung.

Eine analytische Festlegung der Substanz war auch hier wegen der geringen Materialmengen nicht möglich. Der hohe Schmelzpunkt und die ganze Art der Darstellung machen es aber wahrscheinlich, dass auch hier ein Abbau des Indandions bis zu einer Naphtalintetracarbonsäure erfolgt ist. Diese Anschauung wird auch dadurch gestützt, dass diese Säure in der gleichen Weise mit Ammoniak behandelt, wie die Bambergersche 1,8,4,5-Naphtalintetracarbonsäure ein gelbes Imid gibt, das auch bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

Obwohl sich die beiden Tetracarbonsäuren in fast allen Eigenschaften analog verhalten, so ist trotzdem eine Unterscheidung mit Hilfe ihrer Ammoniumsalze leicht möglich. Während nämlich die Bambergersche 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure ein gut kristallisiertes, in 6 seitigen Säulen sich abscheidendes Ammoniumsalz gibt, ist das Ammoniumsalz der zuletzt beschriebenen Isonaphtalintetracarbonsäure in Wasser spielend leicht löslich und scheidet sich erst beim vollständigen Verdunsten in nicht kristallisierter Form ab.

Ein zweiter Versuch zur Darstellung der Isonaphtalintetracarbonsäure verlief in etwas anderer Weise. 1 g der rohen Spaltsäure (aus reinstem Indandion 109—110° dargestellt) wurde in wenig verdünnter Kalilauge gelöst und 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser portionsweise unter Erwärmen auf dem Wasserbad zugefügt. Nach ungefähr einer $^1/_2$ Stunde war alles Permanganat verbraucht. Nachdem von dem Braunstein abgesaugt worden war, wurde das wasserklare Filtrat mit Salzsäure versetzt. Nach einigem Stehen begann sich die Flüssigkeit zu trüben und dann schied sich ein gelber, teils kristallinischer, teils flockiger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen auf Ton in Salpetersäure gelöst wurde. Aus dieser

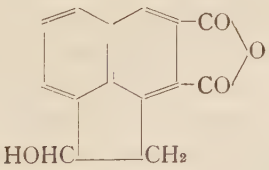
Lösung schieden sich undeutlich ausgebildete gelbe Kristalle aus, die beim Digerieren mit verdünntem Ammoniak zum grössten Teil in Lösung gingen. Von dem gelben unlöslichen Teil wurde abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der hellgraue, auf Ton abgepresste kristallinische Niederschlag war bei 300° noch unverändert und ist jedenfalls mit der im ersten Versuch beschriebenen Isonaphtalintetracarbonsäure identisch. Der ungelöst verbliebene Rückstand liess sich aus heissem Alkohol umkristallisieren, aus dem er sich in gelben Nadeln abschied, die bei 182° ohne Gasentwicklung schmolzen. Zur Orientierung wurde die kleine Substanzmenge analysiert.

Analyse:

0,0634 g Subst. gaben 0,1620 g CO_2 u. 0,0274 g H_2O.

Gefunden: 69,68 % C
4,84 % H

Die Substanz scheint eine Zwischenstufe der Oxydation vorzustellen, denn für einen Körper von der Zusammensetzung



$C_{14}H_8O_4$, Mol.-Gew. = 240,1

berechnet sich für C = 70,00 %
H = 3,33 %.

Versuche zur Reduktion der Indandione mittelst Zinkstaubdestillation.

Es sind mehrere Versuche unternommen worden, um von den Indandionen ausgehend mit Hilfe der Zinkstaubdestillation zu den diesen Körpern zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen zu gelangen. Einige orientierende Versuche, die mit dem 2,3- und 1,8-Naphtindandion, sowie mit dem 5, 6-Acenaphtindandion ausgeführt wurden, ergaben in allen drei Fällen teerartige Destillate, aus welchen sich kristallinische Substanzen nicht abscheiden liessen.

Synthese des Pyrens.

Kondensation der 1, 8, 4, 5-Naphtalintetracarbonsäure mit Malonsäurediäthylester.

5 g der 1,8,4,5-Naphtalintetracarbonsäure wurden durch fünfstündiges Erhitzen auf 130—140° im Trockenschrank in das Dianhydrid übergeführt, wobei sich das schneeweisse Material schwach gelb färbte.

4 g des Anhydrids wurden in einem ½ l-Rundkolben mit 16 g Malonsäurediäthylester und 8 g frisch geschmolzenem Chlorzink im Ölbad erwärmt. Bei 150° fing die gelbliche Masse an, sich orange zu färben, und war bei 170° braun geworden. Nach dreistündigem Erhitzen auf 170° wurde das schwarzbraune dickflüssige Reaktionsprodukt abgesaugt und zur Entfernung des Chlorzinks gründlich mit heissem Wasser ausgewaschen. Der dunkle Körper wurde in 10%igem

Ammoniak gelöst und von wenig kohligen Verunreinigungen abgesaugt. Dann wurde das dunkelbraune Filtrat mit Salzsäure gefällt, der flockige, braune Niederschlag, der in diesem fein verteilten Zustand sehr schwer filtrierbar ist, zunächst durch viertelstündiges Kochen in eine etwas kompaktere Form übergeführt, dann abgesaugt und auf Ton gebracht. Nach dem Trocknen stellte er ein schwarzbraunes Pulver dar (4,2 g), das in seinem Aussehen an Braunstein erinnert. Es erwies sich in allen organischen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich, deshalb musste auf das Umkristallisieren verzichtet werden. Zur Reinigung wurde das Produkt jedoch zuerst mit Eisessig, um noch Spuren unveränderter Naphtalintetracarbonsäure zu entfernen, dann mit Alkohol tüchtig unter Rückfluss gekocht.

Reduktion des Kondensationsproduktes zum Pyren.

1 g des Kondensationsproduktes wurde fein pulverisiert und dann einer Zinkstaubdestillation im einseitig geschlossenen Rohr unterworfen. Beim vorsichtigen Erhitzen ging ein gelblich gefärbtes Destillat über, das beim Erkalten sofort kristallinisch erstarrte. Die Kristalle wurden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, aus welchem sich nach dem Filtrieren ein schwach gelb gefärbter Körper abschied, der unter dem Mikroskop keine bestimmte Kristallform erkennen liess. Dieses Material schmolz nach dem Trocknen auf Ton bei 134°, nachdem es von 120° an gesintert war. Der Schmelzpunkt des reinen Pyrens liegt bei 148—150°, doch haben sowohl Bamberger[1])

1) Bamberger gibt an (Ann. 240, S. 163), dass er sowohl beim Pyren wie beim Pyrenpikrat erst nach vielfachem Umkristallisieren den Schmelzpunkt des Pyrens auf 144,5—145° und den des Pikrats auf 219° bringen konnte.

als auch Freund[1]) auf die grosse Empfindlichkeit des Pyrens hingewiesen, dessen Schmelzpunkt auch bei sehr geringen Verunreinigungen eine starke Depression erleidet. Daraus erklärt sich auch hier der zu tief gefundene Schmelzpunkt, doch liess sich die Identität der Substanz mit Pyren durch das charakteristische Pikrat beweisen.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 134° wurde in wenig Alhohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt. Dann wurde die heisse Lösung mit etwas Tierkohle aufgekocht und filtriert, worauf sich rote Nadeln abschieden, die unter vorheriger Dunkelfärbung bei 215° zu sintern begannen und bei 217 bis 218° schmolzen. Ein zum Vergleich aus reinem Pyren (aus Steinkohlenteer) hergestelltes Pyrenpikrat schmolz bei 223° und besass eine etwas leuchtender rote Farbe. Die Kristallform der beiden Substanzen war die gleiche. Eine Mischung der beiden Pikrate, aus Alkohol zusammen umkristallisiert, begann unter vorheriger Dunkelfärbung bei 215° zu sintern und schmolz bei 217—218° herunter.

Ein weiterer Beweis dafür, dass Pyrenpikrat vorliegt, ergibt sich aus der Analyse dieser Substanz. Das Analysenmaterial wurde dreimal aus Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure umkristallisiert, das hellrote Material schmolz bei 214—216°.[2])

Analyse:

0,1526 g Substanz gaben 0,3447 g CO_2 und 0,0487 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gefunden
Mol.-Gew. = 431,2		
C	61,25 %	61,59 %
H	3,04 %	3,57 %

1) Berichte 43, S. 2129.

2) Auch der Schmelzpunkt des Pyrenpikrats erleidet sehr leicht eine Depression (vergl. Bamberger S. 163).

Es ist wesentlich, für die Reduktion gut gereinigtes Material zu verwenden.

Die Ausbeuten lassen bei dieser Reduktionsmethode zu wünschen übrig. Es ist bei diesen Versuchen nur gelungen, einige Zehntelgramm Pyren zu erhalten.

Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Paraxylol.

In eine Lösung von 21,2 g Paraxylol (Kahlbaum) und 39,2 g Diäthylmalonylchlorid in 50 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in fünf Portionen 50 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid eingetragen, wobei unter Chlorwasserstoffentwicklung eine heftige Reaktion eintrat. Nachdem nach öfterem Umschütteln keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war, wurde der Kolben noch etwa eine halbe Stunde in heisses Wasser gestellt, sodann wurde das gelbe Reaktionsprodukt mit Eis zersetzt und das nicht in Reaktion gegangene Paraxylol, das Diäthylmalonylchlorid sowie der Schwefelkohlenstoff durch Wasserdampfdestillation entfernt. Das im Kolben verbliebene hellgelbe Öl wurde nach dem Erkalten in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther abgedunstet und das Öl im Anschützkolben einer Vakuumdestillation unterworfen. Bei 11 mm Druck ging die Hauptmenge bei etwa 160° über. Das destillierte Öl wurde hierauf nochmals im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Hauptmenge ging bei 11 mm Druck bei 162—165° über, bei 175° war die Destillation beendet. Sie stellte ein hellgelbes aro-

matisch riechendes Öl dar (27 g). Die Analyse weist auf das p-Dimethylbenzdiäthylindandion hin.

Analyse:

0,1142 g Substanz gaben 0,3268 g CO_2 u. 0,0828 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$ Mol.-Gew. = 230,1		Gefunden
C	78,26 %	78,03 %
H	7,86 %	8,11 %

Die Dichte der Fraktion 162—165° wurde zu 1,0518 bestimmt.

Pyknometer leer	2,4734 g
+ H_2O	4,6230 g
+ Öl	4,7344 g

$$s = \frac{2,2610}{2,1496} = 1,0518$$

Nach mehrmonatlichem Stehen erstarrte das Öl zu einer harten Kristallmasse, die durch Abpressen auf Ton von etwas anhaftendem Öl befreit wurde und ein weisses Kristallpulver bildete. Dasselbe erwies sich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Alkohol als sehr leicht löslich und wurde aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, aus welchem sich sechsseitige Blättchen abschieden, die bei 51—52° unter kurzem vorherigem Erweichen schmolzen. Das erstarrte Material wurde nochmals analysiert.

Analyse:

0,1666 g Subst. gaben 0,4796 g CO_2 u. 0,1172 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$		Gefunden
C	78,26 %	78,50 %
H	7,86 %	7,88 %

Aufspaltung des Paradimethylbenzdiäthylindandions zur 1, 4-Xylol-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure.

Beim Aufspalten von 5 g des p-Dimethylbenzdiäthylindandions mit konzentriertem Alkali in der schon öfter beschriebenen Weise wurde das ölige Kaliumsalz einer Säure erhalten, von dem das überschüssige Alkali abgegossen wurde. Das Kaliumsalz wurde in heissem Wasser gelöst, von unverändertem Öl abfiltriert und das gelbe, klare Filtrat mit Salzsäure gefällt, wobei 4,5 g einer weissen Säure ausfielen. Die Säure ist in Alkohol, Essigester, Benzol und Toluol sehr leicht löslich, in Wasser nahezu unlöslich. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ligroin, aus welchem sie sich in quadratischen Blättchen abscheidet, schmolz die Säure bei 150° unter Gasentwicklung, nachdem sie bei 146° allmählich zu sintern begonnen hatte. Beim Abkühlen erstarrt sie, um bei derselben Temperatur wieder zu schmelzen.[1])

Analyse:

0,1312 g Substanz gaben 0,3492 g CO_2 u. 0,0894 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{20}O_3$ Mol.-Gew. = 248,2		Gefunden
C	72,54 %	72,59 %
H	8,12 %	7,62 %

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit intensiv gelber Farbe und gelbgrüner Fluoreszenz auf.

1) Die Säure erleidet sehr leicht eine Depression des Schmelzpunktes.

Oxydation der 1, 4-Xylol-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure zur v-Benzoltetracarbonsäure. (Prehnitsäure.)

2 g der 1, 4-Xylol-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure wurden im Bombenrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure und 1 ccm Wasser 7—8 Stunden auf 140° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde dann mit wenig Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) herausgespült, eine kleine Menge bereits ausgeschiedener Kristalle auf Ton abgepresst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt, wobei der Rest des Reaktionsproduktes sich als weisse kristallinische Masse ausschied. Die Gesamtausbeute betrug 1,3 g. Die Substanz, die schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich ist, liess sich aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) gut umkristallisieren und begann bei 236° sich zu verändern, war aber erst gegen 250° ganz geschmolzen. Eigenschaften und Schmelzpunkt wiesen auf die v-Benzoltetracarbonsäure (Prehnitsäure) hin [1]). Die Analyse bestätigte diesen Befund.

Analyse:

0,0854 g Substanz gaben 0,1468 g CO_2 u. 0,0200 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_6O_8$		Gefunden
C	47,25 %	46,88 %
H	2,36 %	2,62 %

1) Ann. 166, S. 328 (1873).

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie für Sozial- und Handelswissenschaften zu Frankfurt am Main unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Freund und Herrn Privatdozenten Dr. Fleischer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Freund auch an dieser Stelle für das Interesse und die Anregung zu danken, die er mir während meines Studiums und während der Anfertigung meiner Dissertation zuteil werden liess.

Auch Herrn Dr. Fleischer spreche ich für die stete Unterstützung bei Anfertigung der vorliegenden Arbeit meinen Dank aus.